

L1 ANSWER 1 OF 1 CA COPYRIGHT 2009 ACS on STN

AN 104:131210 CA

OREF 104:20761a,20764a

ED Entered STN: 19 Apr 1986

TI Polyacetal elastomer compositions

IN Matsuzaki, Kazuhiko; Aminaka, Muneaki

PA Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 17 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM C08L059-00

ICS C08G002-38; C08L059-04

ICI C08L059-00, C08L059-04; C08L059-04, C08L059-00

CC 39-4 (Synthetic Elastomers and Natural Rubber)

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 60170652	A	19850904	JP 1984-24449	19840214 <--
	JP 04065863	B	19921021		
PRAI	JP 1984-24449		19840214		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
------------	-------	------------------------------------

JP 60170652	ICM	C08L059-00
	ICS	C08G002-38; C08L059-04
	ICI	C08L059-00, C08L059-04; C08L059-04, C08L059-00
	IPCI	C08L0059-00 [ICM,4]; C08G0002-38 [ICS,4]; C08G0002-00 [ICS,4,C*]; C08L0059-04 [ICS,4]; C08L0059-00 [ICI,4]; C08L0059-04 [ICI,4]; C08L0059-04 [ICI,4]; C08L0059-00 [ICI,4]
	IPCR	C08L0059-00 [I,C*]; C08L0059-00 [I,A]; C08G0002-00 [I,C*]; C08G0002-00 [I,A]; C08G0002-38 [I,A]; C08L0023-00 [I,C*]; C08L0023-00 [I,A]; C08L0051-00 [I,C*]; C08L0051-00 [I,A]; C08L0051-02 [I,A]; C08L0059-04 [I,A]; C08L0067-00 [I,C*]; C08L0067-00 [I,A]; C08L0077-00 [I,C*]; C08L0077-00 [I,A]; C08L0101-00 [I,C*]; C08L0101-00 [I,A]

AB Compns. having good toughness and strength contain 1.5-80% polyacetals and 20-98.8% triblock copolymers of polyacetals with noncryst. thermoplastic polymers having glass transition temps. -150.degree. to +20.degree. and crystallinity <30%. Thus, a compn. of 15% polyformaldehyde and 85%

- HCHO-polyethylene glycol-polytetramethylene glycol block copolymer had Izod impact strength 81.6 kg.cm/cm and tensile strength 625 kg/cm<sup>2</sup>.
- ST polyacetal elastomer manuf; formaldehyde polyether block copolymer
- IT Polyamides, compounds
- Polyesters, compounds
- Polyethers
- Siloxanes and Silicones, compounds
- RL: USES (Uses)
- (block copolymers with polyacetals, rubber, tough and strong)
- IT Polymers, uses and miscellaneous
- RL: USES (Uses)
- (mol. wt. regulators, for polyacetals)
- IT Polyoxymethylenes, uses and miscellaneous
- RL: USES (Uses)
- (polyacetal block copolymer rubber blends, tough and strong)
- IT Rubber, synthetic
- RL: USES (Uses)
- (polyacetal-noncryst. thermoplastic block copolymer, polyacetal blends, strong and tough)
- IT Molecular weight
- (regulators, noncryst. thermoplastics, for polyacetals)
- IT Polymerization
- (block, of formaldehyde and trioxane on noncryst. thermoplastic polymers, for rubber, strong and tough)
- IT 25266-14-2 79293-15-5 101128-61-4 101128-65-8 101128-66-9  
 101128-72-7 101128-73-8 101128-74-9 101128-76-1 101128-77-2  
 101128-78-3 101128-79-4 101128-80-7 101128-81-8 101151-13-7  
 101180-86-3 101180-87-4 101180-88-5 101180-89-6 101180-90-9  
 101180-91-0 101180-92-1 101180-93-2 101216-11-9 101216-12-0  
 101216-13-1 101216-14-2 111765-64-1 158984-06-6 162873-09-8  
 1007843-05-1 1007843-63-1 1007843-77-7 1007843-81-3 1007844-00-9  
 1007844-19-0 1007844-89-4 1007845-98-8 1007850-67-0 1007850-87-4  
 1007851-11-7 1007851-50-4 1007851-91-3 1007871-87-5 1007872-16-3  
 1007872-51-6 1007872-63-0 1007872-90-3 1007873-08-6 1007873-55-3  
 1007877-52-2 1007885-76-8 1007886-10-3 1009795-79-2
- RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses)
- (block, rubber, polyacetal blends, tough and strong)
- IT 9002-81-7 24969-25-3 24969-26-4 25266-14-2 25765-51-9 26877-48-5  
 28157-38-2 28157-39-3 30525-69-0 30920-56-0 101216-10-8
- RL: USES (Uses)
- (polyacetal block copolymer blends, tough and strong)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-170652

⑪ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)9月4日

C 08 L 59/00  
C 08 G 2/38  
C 08 L 59/04  
//C 08 L 59/00  
59/04)  
(C 08 L 59/04  
59/00)

2102-4J  
2102-4J

審査請求 未請求 発明の数 3 (全17頁)

⑭ 発明の名称 ポリアセタールエラストマー組成物およびその製法

⑮ 特 願 昭59-24449

⑯ 出 願 昭59(1984)2月14日

⑰ 発 明 者 松 崎 一 彦 倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内  
⑱ 発 明 者 網 中 宗 明 倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内  
⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明 細 書

1 発明の名称

ポリアセタールエラストマー組成物およびその製法

2 特許請求の範囲

(1) (A) ポリアセタール 1.5 ~ 80 重量%

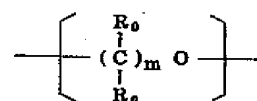
(B) ポリアセタール部分(a)と、ガラス転移点  
が、 $-150 \sim +20^{\circ}\text{C}$ の範囲にあり、かつ結晶  
化度 30 % 以下の非晶性熱可塑性ポリマー  
部分(b)とより構成される a-b-a 型のトリ  
ブロック共重合体エラストマー 98.5 ~ 20 重量%

よりなるポリアセタールエラストマー組成物

(2) 成分(A)のポリアセタールもしくは成分(B)のポ  
リアセタール部分が、オキシメチレン単位  
 $\text{-(CH}_2\text{O)-}$ の繰り返しよりなるポリアセタール単  
独重合体である特許請求の範囲第1項記載の組  
成物

(3) 成分(A)のポリアセタールもしくは成分(B)のポ  
リアセタール部分が、オキシメチレン単位の繰  
り返しよりなる重合体中に、オキシアルキレン

単位



( $\text{R}_0$ : 水素、アルキル基、フェニル基より選  
ばれ、各々同一であつても異なつていても良い。  
 $m = 2 \sim 6$ ) が、ランダムに挿入された構造を  
有するポリアセタール共重合体である特許請求  
の範囲第1項記載の組成物

(4) オキシアルキレン単位が、オキシエチレン単  
位  $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{O-}$  である特許請求の範囲第1  
項または第3項記載の組成物

(5) オキシアルキレン単位が、オキシテトラメチ  
レン単位  $\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{O-}$  である特許請求の範  
囲第1項または第3項記載の組成物

(6) 成分(B)の非晶性熱可塑性ポリマー部分が、ポ  
リエーテル、ポリエステル、ポリアミドおよび  
ポリシロキサンより選ばれたポリマーである特  
許請求の範囲第1項記載の組成物

(7) ポリエーテルが、ポリエチレングリコール、  
ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレ

ングリコール、ポリエチレングリコールーポリ  
プロピレングリコールブロックコポリマーおよ  
びポリエチレングリコールーポリテトラメチレ  
ングリコールブロックコポリマーより選ばれた  
ポリマーである特許請求の範囲第1項または第  
6項の組成物

- (8) ポリエステルが、ポリエチレンイソフタレ  
ート、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンイ  
ソフタレート、ポリブチレンアジペート、ポリ  
エチレン・ブチレンイソフタレート、ポリブチ  
レンイソフタレートーポリテトラメチレングリ  
コールブロックコポリマーおよびポリブチレン  
アジペートーポリテトラメチレングリコールブ  
ロックコポリマーより選ばれたポリマーである  
特許請求の範囲第1項または第6項の組成物
- (9) ポリアミドが、ポリ2・5-ジメチルヘキサ  
メチレンイソフタリド、ポリ2・5-ジメチルヘ  
キサメチレンヘキサヒドロフタリド、ポリ2・  
5-ジメチルヘキサメチレンヘキサヒドロイソ  
フタリド、ポリ2・5-ジメチルヘキサメチレ

ンジフエナミド、ポリ2・2・4-トリメチルヘキ  
サメチレンイソフタリド、ポリ2・2・4-トリ  
メチルヘキサメチレンナフタレンジカルボアミ  
ド、ポリ3-アミノメチル-3・5・5-トリメチ  
ルシクロヘキシルイソフタリドおよび2・5-  
ジメチルヘキサメチレンイソフタリドーポリ  
テトラメチレングリコールブロックコポリマー  
より選ばれたポリマーである特許請求の範囲第  
1項または第6項の組成物

- (10) ポリシロキサンが、ポリジメチルシロキサン  
両末端ヒドロキシエチル、ポリジメチルシロキ  
サン両末端ヒドロキシプロピル、ポリジメチル  
シロキサン両末端カルボキシプロピル、ポリジ  
フェニルシロキサン両末端ヒドロキシプロピル、  
ポリジメチルシロキサンーポリエチレングリコ  
ールブロックコポリマー、ポリジメチルシロキ  
サンーポリテトラメチレングリコールブロック  
コポリマーより選ばれたポリマーである特許請  
求の範囲第1項または第6項の組成物
- (11) 成分(B)のポリアセタールエラストマーの非晶

性熱可塑性ポリマー部分の含有率が、1.0~60  
重量%の範囲にある特許請求の範囲第1項記載  
の組成物

- (12) ポリアセタールエラストマー組成物のMI値  
が0.01~70 (g/10分、190℃、ASTM-D1238  
-57T)の範囲にある特許請求の範囲第1項記  
載の組成物
- (13) 数平均分子量が500以下の水、アルコール、  
カルボン酸、カルボン酸無水物、アミド、エス  
テルおよびエーテルより選ばれた少なくとも1  
種の低分子化合物と、ガラス転移点が、-150  
~+20℃の範囲にあり、重合体の両末端に水酸  
基、カルボキシル基、エステル基、アミド基お  
よびアミノ基から選ばれた官能基を有する少な  
くとも1種の非晶性熱可塑性ポリマーとの共存  
下にて、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサ  
ンを単独重合する事を特徴とするポリアセタ  
ールとポリアセタールエラストマーとより構成  
されるポリアセタールエラストマー組成物の製法
- (14) 数平均分子量が500以下の水、アルコール、

カルボン酸、カルボン酸無水物、アミド、エス  
テルおよびエーテルより選ばれた少なくとも1  
種の低分子化合物と、ガラス転移点が、-150~  
+20℃の範囲にあり、重合体の両末端に水酸基、  
カルボキシル基、エステル基、アミド基および  
アミノ基から選ばれた官能基を有する少なくと  
も1種の非晶性熱可塑性ポリマーとの共存下に  
て、ホルムアルデヒド、トリオキサンおよびポ  
リオキシメチレンより選ばれた化合物と環状エ  
ーテルとを共重合する事を特徴とするポリアセ  
タールとポリアセタールエラストマーとより構  
成されるポリアセタールエラストマー組成物の  
製法

- (15) 環状エーテルがエチレンオキシドである特許  
請求の範囲第13項記載の製法
- (16) 環状エーテルがエチレングリコールホルマ  
ール、ジエチレングリコールホルマールおよび  
1,4-ブタンジオールホルマールより選ばれた  
化合物である特許請求の範囲第13項記載の製  
法

## a 発明の詳細な説明

本発明は新規なポリアセタールエラストマー組成物に関するものであり、特に従来になく優れた靱性と強度とを有するポリアセタールエラストマー組成物とその製法に関するものである。

ポリアセタールの衝撃特性を改良する試みは従来より数多くなされている。例えば特公昭45-18023号公報においてはいわゆるアイオノマーの添加が、特公昭45-26231号公報においては、エチレン-アクリル酸共重合体の添加が、特公昭50-33095号公報において脂肪族ポリエーテルの添加が提案されている。

結晶性重合体であるポリアセタールと、これらの公報に提案されている非晶性重合体とは容易に混合・溶解されず、両者の均一な組成物をつくる事は著るしく困難である。このためこれらの公報において提案されている組成物では衝撃特性の改良が十分ではなく、成形品の外観も不良である。

不均一混合・溶解を改良するために特公昭47-19425号公報においては、遊離のアミノ基含有

ニアリングプラスチックとして有用されている。この発明の組成物の様に、強度・剛性を犠牲にしても、衝撃特性を向上させようという試みは必ずしも有利な方向とは言えない。

一方特公昭35-2194号公報においては、ポテトラメチレングリコール、酢酸ビニル共重合体、メチルメタアクリレート-ビニルオキシメチルメチルアミン共重合体等の重合体の存在下にてホルアルデヒドを重合する事が提案されている。この方法は、低分子化合物を共存させずに、重合体を単独で用いる方法である。この方法を用いて製造されるポリアセタールのブロック共重合体は、靱性は若干改良されているが、一方では強度の低下が著るしい。すなわちこの共重合体は、柔軟性が過剰となりすぎるため、強度が大巾に低下している。これは低分子化合物を用いずに重合体を単独で用いた事に原因するものである。この事は後の比較例1~3においても明白となる。

一方特公昭41-21638号公報においては、メタラール、メタノール、ギ酸、無水酢酸等の化合物

のトリオキサンコポリマーとインシアネート基含有ポリエーテルとを反応させる事が述べられている。この方法ではトリオキサンコポリマー中のニトロ基をアミノ基に還元する事が必要であり、還元操作中に重合体は激しく分解する欠陥を有している。

また特開昭54-155248号公報においてはエラストマーと加工助剤であるセグメント化ポリエステル、ポリウレタンとをポリアセタールに添加する事が提案されている。この方法を採用する事によつて、衝撃値は改良されるものの、成形品の外観は依然として不良である。これは加工助剤たるセグメント化ポリエステル、ポリウレタンを用いてもエラストマーとポリアセタールとの均一混合・溶解が不十分である事に起因するものである。またこの組成に基づく成形品は、セグメント化ポリエステル、ポリウレタンの添加により強度・剛性が大きく低下している。強度・剛性の低下は後ほどの比較例で明白となる。ポリアセタールは、バランスのとれた物性を有する事により、エンジ

が、トリオキサンの重合反応時に連鎖移動剤として機能する事が述べられている。これらの化合物を用いた場合に生成する重合体の耐衝撃性は不良である。

米国特許3346663号公報においては、ポリエチレンオキシドの共存下にてトリオキサンを重合する事が述べられている。

また特公昭50-38603号公報においてもエチレンオキシドとテトラヒドロフランとの共重合体の存在下にてトリオキサンを重合する事が述べられている。また特公昭57-17895号公報においては、ポリビニルアセテート等のプライマリー・ポリマーの共存下にて、トリオキサンを共重合する事が提案されている。

これらの方法を用いて得られる重合体の耐衝撃性は後ほどの比較例で明らかにする様に不良であり、改善の余地は大きい。

本発明者らは、ポリアセタールの靱性を向上させる方法について広範に検討した結果、或る特定の低分子化合物と或る特定の非晶性熱可塑性ポリ

マーとが、良好な分子量調節剤として機能する事を見出した。また、その結果として、これまでのポリアセタール組成物には見られない抜群の靱性有するポリアセタールエラストマー組成物を見出し、本発明を完成するに至つた。しかもこの組成物には、高い強度・剛性が維持されており、この組成物は高度にバランスのとれた組成物と呼ばれるにふさわしいものである。

即ち本発明は、(A)ポリアセタール 1.5 ~ 80 重量%、(B)ポリアセタール部分と、ガラス転移点が  $-150 \sim +20^{\circ}\text{C}$  の範囲にある非晶性熱可塑性ポリマー部分より構成され、その数平均分子量が 10000 ~ 500000 の間にあるポリアセタールエラストマー 98.5 ~ 2.0 重量%の二成分よりなる靱性および強度に優れたポリアセタールエラストマー組成物に関するものである。

更に本発明は、数平均分子量が 500 以下の水、アルコール、カルボン酸、カルボン酸無水物、アミド、エステルおよびエーテルより選ばれた少なくとも一種の低分子化合物と、ガラス転移点が、

$-150 \sim +20^{\circ}\text{C}$  の範囲にあり、重合体の両末端に水酸基、カルボキシル基、エステル基、アミド基およびアミノ基から選ばれた官能基を有する少なくとも一種の非晶性熱可塑性ポリマーとの共存下に、ホルムアルデヒド、トリオキサンを単独重合させるか、ホルムアルデヒド、トリオキサン及びポリオキシメチレンより選ばれた化合物と環状エーテルとを共重合させる事を特徴とする靱性および強度に優れたポリアセタールエラストマーの製法に関するものである。

本発明のポリアセタールエラストマー組成物は、例えばアイゾット衝撃値(ノッチ付き) 8 ~ 100  $\text{Kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}$  の値を有し、従来にない優れた衝撃特性を有している。

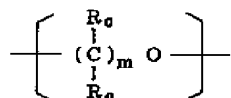
ポリアセタールは、エンジニアリングプラスチックとして、近年需要がますます増大しており、ポリアセタールの靱性の向上は大きな工業的意義を持つものである。

次に本発明のポリアセタールエラストマー組成物を詳細に説明する。

本発明において、成分(A)のポリアセタールもしくは成分(B)のポリアセタール部分(セグメント)には、ポリアセタール単独重合体とポリアセタール共重合体とが含まれている。

ポリアセタール単独重合体とは、オキシメチレン単独  $\text{-(CH}_2\text{O)-}$  の繰返しよりなる重合体であり、ホルムアルデヒド、トリオキサンを単独重合させる事によつて得られる。

ポリアセタール共重合体とはオキシメチレン単位よりなる連鎖中に、オキシアルキレン単位



( $\text{R}_0$ : 水素、アルキル基、フェニル基より選ばれ、各々同一であつても異なつていても良い。 $m = 2 \sim 6$ ) がランダムに挿入された構造を有する重合体であり、ホルムアルデヒド、トリオキサンと環状エーテルとを共重合させる事により得られる。

ポリアセタール共重合体のオキシアルキレン単

位の挿入率は、オキシメチレン単位 100 モルに対して 0.05 ~ 50 モル、より好ましくは 0.1 ~ 20 モルである。

オキシアルキレン単位の例としては、オキシエチレン単位、オキシプロピレン単位、オキシトリメチレン単位、オキシテトラメチレン単位、オキシブチレン単位、オキシフェニルエチレン単位等がある。

これらのオキシアルキレン単位の中でも、ポリアセタールエラストマー組成物の物性を向上させる観点より、オキシエチレン単位  $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{O-}$  及びオキシテトラメチレン単位  $\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{O-}$  が特に好ましい。

次に本発明で用いる事の出来る非晶性熱可塑性ポリマーは、ガラス転移点が、 $-150 \sim +20^{\circ}\text{C}$  の範囲にあり重合体の両末端に水酸基、カルボキシル基、エステル基、アミド基およびアミノ基から選ばれた官能基を有する、結晶化度 30 % 以下の非晶性熱可塑性ポリマーである。

次に本発明において、成分(B)として用いられるポリアセタールエラストマーは、ポリアセタール

部分(セグメントa)とガラス転移点が、 $-150 \sim +20$ ℃の範囲にある結晶化度30%以下の非晶性熱可塑性ポリマー部分(セグメントb)とより構成されるブロック共重合体である。

ここでブロック共重合体とは、ポリアセタール部分(a)と非晶性熱可塑性ポリマー部分(b)とより構成されるa-b-a型のトリブロック共重合体である。

また非晶性熱可塑性ポリマー部分とは、熱可塑性の重合体であり、ガラス転移点が、 $-150 \sim +20$ ℃の範囲にある結晶化度30%以下の非晶性の重合体である。

ガラス転移点が、 $-150 \sim +20$ ℃の範囲にある重合体を用いる場合に限つて、得られる組成物の靱性の向上が著しい。また非晶性熱可塑性ポリマーの結晶化度は、30%以下である事が必要である。結晶化度はX線回折等によつて容易に決定する事が出来る。

本発明で用いたX線回折法は、高分子のX線回折(LEROY E. ALEXANDER著、化学同人、1973

レンジグリコールジアセテート等のポリテトラメチレンオキシド誘導体、ポリヘキサメチレンジグリコール、ポリヘキサメチレンジグリコールジカプロエート等のポリヘキサメチレンオキシド誘導体、ポリステレンジリコール、ポリステレンジリコールジラウレート、ポリパークロルスチレンジリコール等のポリステレンオキシド誘導体およびポリ置換ステレンオキシド誘導体等がある。

以上の重合体以外のポリアルキレンオキシド誘導体も有効である。例えばエピクロルヒドリンの開環重合体、trans-2・3-エポキシブタンの開環重合体も本発明に用いる事が出来る。

さらにポリエチレンジリコール-ポリプロピレンジリコールブロックコポリマー、ポリエチレンジリコール-ポリテトラメチレンジリコールブロックコポリマー、ポリプロピレンジリコール-ポリテトラメチレンジリコールブロックコポリマー等のブロック共重合体も本発明に用いる事が出来る。

これらのポリエーテルの中でも特にポリエチ

年出版)のP131~P137、とりわけ、W. Ruland, Acta Cryst., 14, 1180 (1961)に詳細な記述がある。

ポリアセタールエラストマーの成分である非晶性熱可塑性ポリマー部分は、本発明においては、ポリエーテル、ポリエステル、ポリアミドおよびポリシロキサン等より選ばれる。

非晶性熱可塑性ポリマー部分の第1のグループであるポリエーテルには、ポリエチレンジリコール、ポリエチレンジリコールモノアセテート、ポリエチレンジリコールジラウレート等のポリエチレンオキシド誘導体、ポリプロピレンジリコール、ポリプロピレンジリコールモノカプロエート、ポリプロピレンジリコールジアセテート等のポリプロピレンオキシド誘導体、ポリブチレンジリコール、ポリブチレンジリコールジプロピオネート等のポリブチレンオキシド誘導体、ポリトリメチレンジリコール、ポリトリメチレンジリコールジラウレート等のポリトリメチレンオキシド誘導体、ポリテトラメチレンジリコール、ポリテトラメチ

レンジリコール、ポリプロピレンジリコール、ポリテトラメチレンジリコール、ポリエチレンジリコール-ポリプロピレンジリコールブロックコポリマーおよびポリエチレンジリコール-ポリテトラメチレンジリコールブロックコポリマーが好ましい。

非晶性熱可塑性ポリマー部分の第2のグループであるポリエステルには、ポリエチレンサクシネート、ポリエチレンアジベート、ポリエチレンイソフタレート、ポリブチレンアジベート、ポリブチレンセバケート、ポリブチレンイソフタレート、ポリエチレン・ブチレンイソフタレート、ポリエチレンイソフタレート-ポリプロピレンジリコールブロックコポリマー、ポリブチレンイソフタレート-ポリテトラメチレンジリコールブロックコポリマー、ポリブチレンアジベート-ポリテトラメチレンジリコールブロックコポリマー、ポリエチレン・ブチレンイソフタレート-ポリテトラメチレンジリコールブロックコポリマー等がある。

これらのポリエステルの中でも特に、ポリエチ

レンイソフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリブチレンイソフタレート、ポリエチレン・ブチレンイソフタレート、ポリブチレンアジベート、ポリブチレンイソフタレートーポリテトラメチレングリコールブロックコポリマーおよびポリブチレンアジベートーポリテトラメチレングリコールブロックコポリマーが好ましい。

非晶性熱可塑性ポリマー部分の第3のグループであるポリアミドには、2・5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、2・2・4-トリメチルヘキサメチレンジアミンおよび3-アミノメチル-3・5・5-トリメチルシクロヘキシルアミンとフタル酸、イソフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ジフェン酸およびナフタレンジカルボン酸から合成された重合体がある。

さらにポリ2・5-ジメチルヘキサメチレンイソフタラミドーポリエチレングリコールブロックコポリマー、ポリ2・5-ジメチルヘキサメチレンイソフタラミドーポリテトラメチレングリコールブロックコポリマーおよびポリ2・2・4-トリメチル

ヘキサメチレンナフタレンジカルバミドーポリテトラメチレングリコールブロックコポリマー等のブロック重合体も本発明に用いる事が出来る。

これらのポリアミドの中でも特に、ポリ2・5-ジメチルヘキサメチレンイソフタラミド、ポリ2・5-ジメチルヘキサメチレンヘキサヒドロフタラミド、ポリ2・5-ジメチルヘキサメチレンヘキサヒドロイソフタラミド、ポリ2・5-ジメチルヘキサメチレンジフェナミド、ポリ2・2・4-トリメチルヘキサメチレンイソフタラミド、ポリ2・2・4-トリメチルヘキサメチレンナフタレンジカルボナミド、ポリ3-アミノメチル-3・5・5-トリメチルシクロヘキシルイソフタラミドおよびポリ2・5-ジメチルヘキサメチレンイソフタラミドーポリテトラメチレングリコールブロックコポリマーが好ましい。

非晶性熱可塑性ポリマー部分の第4のグループであるポリシロキサンには、ポリジメチルシロキサン両末端シラノール、ポリジメチルシロキサン

両末端ヒドロキシエチル、ポリジメチルシロキサン両末端ヒドロキシプロピル、ポリジメチルシロキサン両末端ヒドロキシオクタチル、ポリジメチルシロキサン両末端カルボキシエチル、ポリジメチルシロキサン両末端カルボキシプロピル、ポリジメチルシロキサン両末端カルボキシオクタチル、ポリジフェニルシロキサン両末端ヒドロキシエチル、ポリジフェニルシロキサン両末端ヒドロキシプロピル、ポリジフェニルシロキサン両末端カルボキシプロピル、ポリジメチルシロキサナーポリジフェニルシロキサンプロツクコポリマー両末端ヒドロキシプロピル、ポリジメチルシロキサナーポリジフェニルシロキサンプロツクコポリマー両末端カルボキシプロピル、ポリジメチルシロキサナーポリエチレングリコールプロツクコポリマー、ポリジメチルシロキサナーポリプロピレングリコールプロツクコポリマー、ポリジメチルシロキサナーポリテトラエチレングリコールプロツクコポリマー、ポリジフェニルシロキサナーポリエチレングリコールおよびポリジフェニルシロキサナーポ

リテトラメチレングリコールプロツクコポリマー等がある。

これらのポリシロキサンの中でも特に、ポリジメチルシロキサン両末端ヒドロキシエチル、ポリジメチルシロキサン両末端ヒドロキシプロピル、ポリジメチルシロキサン両末端カルボキシプロピル、ポリジフェニルシロキサン両末端ヒドロキシプロピル、ポリジメチルシロキサナーポリエチレングリコールプロツクコポリマー、ポリジメチルシロキサナーポリテトラメチレングリコールプロツクコポリマーが好ましい。

これらの4グループの他にガラス転移点が、 $-150 \sim +20^{\circ}\text{C}$ の範囲にあり、かつ結晶化度が30%以下の非晶性熱可塑性ポリマー部分が本発明で有効である事は当然である。

ここでポリアセタールエラストマーの具体例を示す。

ポリアセタール・ポリテトラメチレングリコールプロツクコポリマー、ポリアセタール・ポリエチレングリコールーポリテトラメチレングリコー



ルブロックコポリマー、ポリアセタール・ポリブチレンイソフタレートブロックコポリマー、ポリアセタール・ポリブチレンアジベートポリテトラメチレングリコールブロックコポリマー、ポリアセタール・ポリ2,5-ジメチルヘキサメチレンイソフタラミドブロックコポリマー、ポリアセタール・ポリ2,5-ジメチルヘキサメチレンヘキサヒドロフタラミドブロックコポリマー、ポリアセタール・ポリジメチルシロキサン両末端ヒドロキシプロピルブロックコポリマー。

ここでこれらのポリアセタールエラストマーの非晶性熱可塑性ポリマー部分の含有率は、1.0 ~ 60重量%の範囲にある事が必要である。非晶性熱可塑性ポリマー部分の含有率が低過ぎる場合には、組成物の靱性の向上が見られず、逆に高過ぎる場合には組成物の強度・剛性の低下が見られる。

いま本発明の組成物において、成分(A)のポリアセタールの組成率は、1.5 ~ 80重量%の範囲に、また成分(B)のポリアセタールエラストマーの組成率は98.5 ~ 20重量%の範囲にある事が必要で

D 1238-57 T)の範囲にある事が必要である。この範囲にある事によりポリアセタールエラストマー組成物の加工性と物性が良好となる。

次に本発明のポリアセタールエラストマー組成物の製法について述べる。

本発明のポリアセタールエラストマー組成物は、数平均分子量が500以下の水、アルコール、カルボン酸、カルボン酸無水物、アミド、エステルおよびエーテルより選ばれた低分子化合物と、ガラス転移点が、 $-150 \sim +20^{\circ}\text{C}$ の間にあり、重合体の両末端に水酸基、カルボキシ基、アミド基およびアミノ基から選ばれた官能基を有する少なくとも1種の非晶性熱可塑性ポリマーとの共存下にて、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンを単独重合するか、或いはホルムアルデヒド、トリオキサンおよびポリオキシメチレンより選ばれた化合物と環状エーテルとを共重合する事によつて得られる。

本発明では、分子量調節剤として、低分子化合物と非晶性熱可塑性ポリマーとが併用される。非

ある。ポリアセタールエラストマーの組成率が20重量%以上の場合には、ポリアセタールエラストマー組成物の靱性の向上が顕著である。一方ポリアセタールエラストマーの組成率が98.5重量%未満のポリアセタールエラストマー組成物を製造する事は、重合技術上極めて容易である。従つてこの2つの制約よりポリアセタールエラストマーの組成率は、98.5 ~ 20重量%の間で設定される。

ポリアセタールエラストマー組成物の靱性を更に向上させる為には、成分(A)のポリアセタールの組成率は、3.0 ~ 70重量%の範囲に、成分(B)のポリアセタールエラストマーの組成率は、97.0 ~ 30重量%の範囲にある事がより好ましい。

本発明の組成物を構成する2種類の重合体の組成率は、組成物の末端分析と、重合体を加水分解する事を主体とする非晶性熱可塑性ポリマー部分含有率分析とにより容易に決定する事が出来る。

本発明のポリアセタールエラストマー組成物のMI値は0.01 ~ 70 (9/10分、 $190^{\circ}\text{C}$ 、ASTM-

晶性熱可塑性ポリマーは重合時に分子量調節剤として機能し、重合体の分子量を調節すると同時に、ブロック性のマクロマーとして重合体中に挿入される。

本発明で用いる事の出来る低分子化合物は、数平均分子量が500以下の化合物であり、水、アルコール、カルボン酸、カルボン酸無水物、アミド、エステルおよびエーテルより成る群から選ばれる。

ここでアルコールには、メタノール、エタノール、オクタノール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリン、ペンタエリスリトール等の脂肪族アルコール、ベンジルアルコール等の芳香族アルコールがある。

カルボン酸には、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、マロン酸、アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族カルボン酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族カルボン酸がある。

カルボン酸無水物には、無水酢酸、無水プロピ

オン酸、無水カブロン酸等の脂肪族カルボン酸無水物、無水安息香酸等の芳香族カルボン酸無水物がある。

アミドには、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、アセトアミド、プロピオンアミド等の脂肪族アミド、ベンゾアミド等の芳香族アミドがある。

エステルには、ギ酸メチル、酢酸メチル、カプロン酸ブチル、ラウリル酸メチル等の脂肪族エステル、安息香酸メチル、安息香酸エチル等のエステルがある。

エーテルには、メチラール、アセタール、ジエトキシメタン、ジプロポキシメタン等のホルマール化合物等がある。

これらの低分子化合物は一種類、もしくは二種類以上混合して用いられる。

本発明において用いる事の出来る非晶性熱可塑性ポリマーは次の4つのグループに分類出来る。

非晶性熱可塑性ポリマーの第1のグループはポリエーテルであり、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールジアセテート、ポリプロブ

レングリコール、ポリブロピレングリコールジカ  
 プロエート、ポリブチレングリコール、ポリトリ  
 メチレングリコール、ポリテトラメチレングリコ  
 ール、ポリテトラメチレングリコールジアセテ  
 ート、ポリヘキサメチレングリコール、ポリスチ  
 レングリコール等がある。

さらにポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールブロックポリマー、ポリエチレングリコール-ポリテトラメチレングリコールブロックポリマー等のブロック共重合体も用いる事が出来る。

非晶性熱可塑性ポリマーの第2のグループはポリエステルであり、ポリエチレンアジベート、ポリブチレンイソフタレート、ポリエチレン・ブチレンイソフタレート、ポリブチレンアジベート、ポリブチレンイソフタレート—ポリテトラメチレングリコールブロックコポリマーおよびポリブチレン—ポリテトラメチレングリコールブロックコポリマー等がある。

非晶性熱可塑性ポリマーの第3のグループはポ

リアミドであり、2・5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、2・2・4-トリメチルヘキサメチレンジアミンおよび3-アミノメチル-3・5・5-トリメチルシクロヘキシルアミン等とフタル酸、イソフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ジフェン酸およびナフタレンジカルボン酸等から合成された重合体がある。

さらにポリ2・5-ジメチルヘキサメチレンイソ  
フタラミド-ポリテトラメチレングリコール等の  
ブロック共重合体も用いる事が出来る。

非晶性結可塑性ポリマーの第4のグループはポリジメチルシロキサン両末端ヒドロキシエチル、ポリジメチルシロキサン両末端ヒドロキシプロピル、ポリジメチルシロキサン両末端ヒドロキシオクチル、ポリジメチルシロキサン両末端カルボキシプロピル、ポリジフエニルシロキサン両末端ヒドロキシエチル、ポリジフエニルシロキサン両末端ヒドロキシプロピル、ポリジフエニルシロキサン両末端カルボキシプロピル、ポリジメチルシロキサン-ポリジフエニルシロキサンプロツクコポリマー

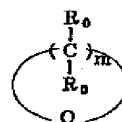
一、ポリジメチルシロキサンーポリエチレングリ  
コールブロックコポリマー、ポリジメチルシロキ  
サンーポリテトラメチレングリコールブロックコ  
ポリマー、ポリジフエニルシロキサンーポリテト  
ラメチレングリコールブロックコポリマー等があ  
る。

これらの非晶性熱可塑性ポリマーも1種類、もしくは2種類以上混合して用いられる。

本発明の重合においては十分精製されたホルムアルデヒド、トリオキサン、ポリオキシメチレンおよび環状エーテルがポリアセタール、ポリアセタールエラストマーの出発原料として用いられる。

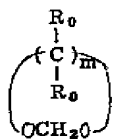
ここでポリオキシメチレンは、一般にホルムアルデヒドもしくはトリオキサンの単独重合体であり、例えば数平均分子量が 10000~500000、望ましくは、30000~150000 のものである。

環状エーテルの第 1 のグループとしては、  
一般式



( $R_0$ : 水素、アルキル基、フェニル基より選ばれ、各々同一であつても異なつていても良い。 $m = 2 \sim 6$ ) で表わされるアルキレンオキシドがある。例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、エピクロロヒドリン、スチレンオキシド、オキセタン、3・3-ビス(クロルメチル)オキセタン、テトラヒドロフラン、オキセパン等がある。これらのアルキレンオキシドの中でも特にエチレンオキシドが好ましい。

環状エーテルの第2のグループとしては、一般式



で表わされる環状ホルマールがある。例えば、エチレングリコールホルマール、ジエチレングリコールホルマール、トリエチレングリコールホルマール、1・4-ブタンジオールホルマール、1・5-ペンタジオールホルマール、1・6-ヘキサジオールホルマール等がある。これらの環状ホルマール

アルカリ金属錯化合物、水素化ナトリウム等のアルカリ金属水素化合物、水素化カルシウム等のアルカリ土類水素化合物、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド等のアルカリ金属アルコキシド、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム等のカルボン酸アルカリ金属塩、カプロン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム等のカルボン酸アルカリ土類金属塩、 $n$ -ブチルアミン、ジエチルアミン、トリオクチルアミン、ピリジン等のアミン、アンモニウムステアレート、テトラブチルアンモニウムメトキシド、ジメチルジステアリルアンモニウムアセテート等の第4級アンモニウム塩、テトラメチルホスホニウムプロピオネート、トリメチルベンジルホスホニウムエトキシド等のホスホニウム塩、トリブチル錫クロライド、ジエチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジメトキシド等の四価有機錫化合物、 $n$ -ブチルリチウム、エチルマグネシウムクロライド等のアルカリ金属等がある。

カチオン重合触媒としては、四塩化鉛、四臭化錫、

ルの中でも特にエチレングリコールホルマール、ジエチレングリコールホルマールおよび1・4-ブタンジオールホルマールが好ましい。

環状エーテルは、出発原料100重量部に対して0.03~100重量部、より好ましくは0.1~50重量部が用いられる。

本発明のホルムアルデヒドの単独重合には通常アニオン重合触媒が、トリオキサンの単独重合にはカチオン重合触媒が用いられる。

またホルムアルデヒドと環状エーテルとの共重合には、カチオン重合触媒もしくはアニオン重合触媒とカチオン重合触媒とが用いられる。

トリオキサン、ポリオキシメチレンと環状エーテルとの共重合には、通常カチオン重合触媒が用いられる。

本発明の重合に用いられるアニオン重合触媒、カチオン重合触媒は次のような化合物である。

アニオン重合触媒の代表的なグループとしては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、ナトリウム-ナフタレン、カリウム-アントラセン等の

四塩化チタン、三塩化アルミニウム、塩化亜鉛、三塩化バナジウム、五弗化アンチモン、三弗化ホウ素、三弗化ホウ素ジエチルエーテレート、三弗化ホウ素アセチルアンハイドレート、三弗化ホウ素トリエチルアミン錯化合物等の三弗化ホウ素配位化合物等のいわゆるフリーデル・クラフト型化合物、過塩素酸、アセチルパークロレート、ヒドロキシ酢酸、トリクロル酢酸、 $p$ -トルエンスルホン酸等の無機酸および有機酸、トリエチルオキソニウムテトラフロロボレート、トリフェニルメチルヘキサフロロアンチモネート、アリルジアゾニウムヘキサフロロホスフェート、アリルジアゾニウムヘキサフロロボレート等の複合塩化合物、ジエチル亜鉛、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド等のアルカリ金属等がある。

これらのアニオン重合触媒、カチオン重合触媒は、出発原料100重量部に対し、0.0005~5重量部の範囲で用いられる。重合は、無溶媒もしくは有機媒体中で行なわれる。

本発明において用いる事のできる有機媒体とし

ては、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、シクロヘキサン、シクロペンタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、塩化エチレン、トリクロルエタン等のハロゲン化脂肪族炭化水素、クロルベンゼン、*o*-ジクロルベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素がある。これらの有機媒体は単独で用いても良く、或いは2種以上混合して用いても差し支えない。分子量調節剤である低分子化合物、非晶性熱可塑性ポリマーは反応系中に均一に溶解もしくは分散されて用いられる。

重合温度は通常 -20 ~ 230 °C の間で設定されるが、無溶媒の場合には 20 ~ 210 °C の間がより好ましく、有機媒体を使用する場合には -10 ~ 120 °C の間がより好ましい。

重合時間については特に制限はないが、5 秒 ~ 300 分の間で設定される。

所定時間の経過後、反応系中に停止剤が添加されて重合は終了する。得られた重合体は、不安定

末端を加水分解にて除去するか或いは不安定末端をエステル化等の方法で封鎖するかによつて安定化される。

安定化されたポリアセタール及びポリアセタールエラストマーよりなる本発明の組成物には、ポリアセタールの安定剤として従来公知の化合物を更に添加して用いる事も可能である。

公知の安定剤の第1は熱安定剤であり、アミド化合物、ポリアミド、アミジン化合物、メラミン、ポリビニルピロリドン、カルボン酸金属塩等がある。

公知の安定剤の第2は酸化防止剤であり、ヒンダードフェノール化合物等がある。

公知の安定剤の第3は光安定剤であり、ベンゾトリアゾール化合物、ヒドロキシベンゾフェノン化合物等がある。

これらの安定剤は通常ポリアセタールエラストマー組成物 100 重量部に対して、0.05 ~ 10 重量部、より好ましくは 0.08 ~ 3 重量部添加される。

以上詳しく述べて来た本発明のポリアセタール

エラストマー組成物とその製法の特徴を列記すると以下の如くである。

- (1) ポリアセタールエラストマー組成物の靱性が極めて優れている事、また同時に強度・剛性も良好である事。
- (2) 特定の非晶性熱可塑性ポリマーを用いる事により、ポリアセタールエラストマー組成物に優れた性能を付与できる事。
- (3) 特定の低分子化合物と特定の非晶性熱可塑性ポリマーとを分子量調節剤として併用する事によりポリアセタールおよびポリアセタールエラストマーの分子量を任意に制御しうる事。

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。尚実施例中の測定項目は次の通りである。

MI：無水酢酸を用いた末端安定化の終了した重合体 100 部に、2・2-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール) 0.25 部、ナイロン 66 0.50 部を添加し、50 mmφ 押出機を用いてペレット化した。このペレットの MI を、ASTM-D 1238-57 T に準じて測定。MI は分子量の尺

度である。

アイゾット衝撃値(ノッチ付き)：上記のペレットを射出成形機を用いて平板に成形した。この平板より試験片を切削し、ASTM-D 256 に準じて測定。アイゾット衝撃値の大きいほうが靱性に優れる。

振動疲労特性：平板より試験片を切削し、ASTM-D 671 に準じて 20 °C、繰り返し振動サイクル 1800 回/分で測定。10<sup>6</sup> 回繰り返し振動を与えた時の試験片を破綻させない最大応力=疲労強度をもつて耐疲労性の指標とする。疲労強度の大きいほうが靱性に優れている。

引張強度：平板より試験片を切削し、ASTM-D 638 に準じて測定。引張強度の大きいほうが強度・剛性に優れている。

引張伸度：平板より試験片を切削し、ASTM-D 638 に準じて測定。引張伸度の大きいほうが靱性に優れている。

#### 実施例 1

- (1) ポリアセタールエラストマー組成物の製法純

度 99.9% のホルムアルデヒドガスを 1 時間当り 100 部 (以下、部は重量部を示す。) の割合で、分子量調節剤として、 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  のメタノールおよび 60 g/L のポリエチレングリコールポリテトラメチレングリコールブロックコポリマー (以下、PEG-PTG と略記)、重合触媒として、 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  のジメチルジステアリルアンモニウムアセテートを含有するシクロヘキサン 500 部に 3 時間連続して供給した。

ここで分子量調節剤として用いた PEG-PTG は、  
 $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{238-d}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{105}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_c-\text{H}$   
 (ここで  $c = 1 \sim 229$ )

の構造を持つ数平均分子量 18100 の重合体である。

メタノール、PEG-PTG および重合触媒を上記の濃度で含有するシクロヘキサンも 500 部/hr の割合で 3 時間連続供給し、この間重合温度は 50℃ に維持した。重合体はシクロヘキサンより浮遊により分離し、次いで洗浄・乾燥を行ない重合体を 422 部を得た。この重合体を末端アセチル化後、ベンジルアルコール中、140℃ で 6 時間抽出操作

を行なったが、未反応の PEG-PTG は全く抽出されなかった。この事より PEG-PTG はすべて重合体中に挿入されている事が明白である。

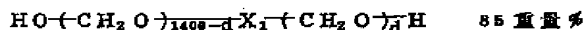
## (2) 組成の確認

(1) で得た重合体をアセチル化後、赤外線吸収スペクトル法及びツァイゼル法を用いて末端基分析・定量を行なった。その結果(1)で得た重合体は次の 2 種類の重合体より成り立っている事が明らかになった。

重合体 1 (ポリアセタール)



重合体 2 (ポリアセタールエラストマー)



(ここで  $\text{X}_1$  は PEG-PTG である。また  $d = 1 \sim 1399$ )

上記 2 種類の重合体のうち、重合体 1 は、分子量調節剤として加えたメタノールに基づく重合体であり、重合体 2 は、分子量調節剤として加えた非晶性熱可塑性ポリマー (PEG-PTG) に基づく重合体である。また重合体 2 のポリアセタールエラ

ストマー中の非晶性熱可塑性ポリマー部分の含有率は 30 重量% である。

## (3) ポリアセタールエラストマー組成物の物性測定

(1) で得た重合体を無水酢酸を用いて末端安定化した重合体に、安定剤を加えて成形したところ、非常に強靱な成形品を得る事が出来た。この成形品の物性値は次の通りである。

M I	7.8 (gr/10 分)
アイゾット衝撃値	81.6 (Kg·cm/cm)
疲労強度	283 (Kg/cm)
引張強度	625 (Kg/cm)
引張伸度	550 (%)

この様にこの組成物は所望の分子量を有し、優れた靱性と強度を有している。

## 実施例 2

### (4) ポリアセタールエラストマー組成物の製法

ホルムアルデヒドを 125 部/hr、エチレンオキシドを 2.6 部/hr の割合で、分子量調節剤として  $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  の水および 36 g/L のポリブ

チレンイソフタレートポリテトラメチレングリコールブロックコポリマー (以下、PBI-PTG と略記) を含むトルエン 500 部中に 5 時間連続して供給した。

ここで分子量調節剤として用いた非晶性熱可塑性ポリマーは、以下の原料より合成した数平均分子量  $0.9 \times 10^4$ 、両末端に水酸基を有する重合体である。

インフタル酸

1,4-ブタンジオール

ポリテトラメチレングリコール ( $\bar{M}_n = 1080$ )

水、PBI-PTG を上記の濃度で含有するトルエンも 500 部/hr の割合で 5 時間連続して供給した。また重合触媒としてテトラブチルアンモニウムアセテートおよび三弗化ホウ素ジブチルエーテートを各々  $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/hr}$ 、 $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol/hr}$  の割合で別々の導管を通して 5 時間連続して供給し、この間重合温度は 55℃ に維持した。重合体はトルエンより浮遊により分離し、次いで洗浄・乾燥を行ない重合体を 740 部を得た。この重合体を末

端アセチル化後、ベンジルアルコール中、160℃で6時間抽出操作を行なつたが、未反応のPBI-PTGは全く抽出されなかつた。

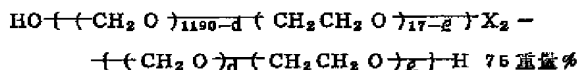
#### (5) 組成の確認

(4)で得た重合体をアセチル化後、エチレンオキシド挿入率分析、末端基分析および非晶性熱可塑性ポリマー部分含有率分析を行なつた。その結果(4)で得た重合体は次の2種類の重合体より成り立っている事が明らかになつた。

##### 重合体3 (ポリアセタール)



##### 重合体4 (ポリアセタールエラストマー)



(ここでX<sub>2</sub>はPBI-PTGである。d = 1 ~ 1189、e = 1 ~ 16 またここで $(\text{CH}_2\text{O})_{1190-d}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{17-e}$ は1190個のオキシメチレン単位よりなる連鎖中に、17個のオキシエチレン単位がランダムに挿入されている事を示すものである。)

上記2種類の重合体のうち、重合体3は、分子

量する事により求めた数平均分子量が92400であるポリオキシメチレンジアセテート 600 grを十分減圧下で乾燥し、ジエチレングリコールホルマール 21 gr、分子量調節剤としてメチラール 0.148 gr、数平均分子量23700のポリ2・5-ジメチルヘキサメチレンヘキサヒドロイソフタラミド 415 gr、トルエン 5 kgをセパラブルフラスコに仕込んだ。

仕込み後、セパラブルフラスコの内容物を60℃に加熱昇温した後、三弗化ボウ素ジブチルエーテレート 0.23 grを加えて反応を開始した。セパラブルフラスコの内温を60℃に30分間維持した後、5 mlのトリブチルアミンを加える事により反応を停止した。重合体を分別後、エタノールにて5回洗浄し、乾燥を行ない重合体を1035 gr得た。

#### (8) 組成の確認

重合体のジエチレングリコールホルマールの挿入率分析、末端基分析および非晶性熱可塑性ポリマー部分含有率分析を行なつた。その結果(7)で得た重合体は次の2種類の重合体より成り立つて

量調節剤として加えた水に基づく重合体であり、重合体4は、分子量調節剤として加えた非晶性熱可塑性ポリマー(PBI-PTG)に基づく重合体である。また重合体4のアセタール共重合体中の非晶性熱可塑性ポリマー部分含有率は20重量%である。

#### (6) ポリアセタールエラストマー組成物の物性測定

(4)で得られた組成物は以下の物性値を有している。

M I	12.6 (gr/10分)
アイゾット衝撃値	44.4 (Kg·cm/cm)
疲労強度	287 (Kg/cm)
引張強度	648 (Kg/cm)
引張伸度	376 (%)

この組成物も所望の分子量を有し、靱性に優れている。

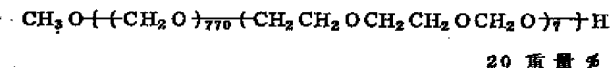
##### 実施例3

#### (7) ポリアセタールエラストマー組成物の製法

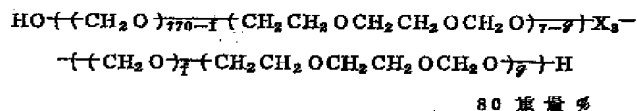
末端基をアセチル化し、末端アセチル基を定

いる事が明らかになつた。

##### 重合体5 (ポリアセタール)



##### 重合体6 (ポリアセタールエラストマー)



(ここでX<sub>3</sub>はポリ2・5-ジメチルヘキサメチレンヘキサヒドロイソフタラミドである。f = 1 ~ 769、g = 1 ~ 6)

上記2種類の重合体のうち、重合体5は分子量調節剤として加えたメチラールに基づく重合体であり、重合体6は分子量調節剤として加えた非晶性熱可塑性ポリマー(ポリ2・5-ジメチルヘキサメチレンヘキサヒドロイソフタラミド)に基づく重合体である。また重合体6のポリアセタール共重合体中の非晶性熱可塑性ポリマー部分含有率は50重量%である。

## (9) ポリアセタールエラストマー組成物の物性測定

(7) で得られた組成物は以下の物性値を有している。

M I	14.3 (g/10分)
アイゾット衝撃値	50.1 (Kg・cm/cm)
疲労強度	258 (Kg/cm)
引張強度	583 (Kg/cm)
引張伸度	410 (%)

この組成物も所望の分子量を有し、靱性に優れている。

## 実施例 4 ~ 40

第 1 表に示す出発原料と分子量調節剤（低分子化合物、非晶性熱可塑性ポリマー）とを用いて、第 1 表に示すポリアセタールエラストマー組成物を得た。ポリアセタールエラストマー組成物の物性値も第 1 表に併せて示した。いづれの実施例においても、所望の分子量を有し、靱性と強度とに優れた組成物が得られている。

## 実施例 41 ~ 47

実施例 1 で用いた分子量調節剤のメタノールと PEG-PTG との比率を変えて重合を行なった。得られたポリアセタールエラストマーの物性値を第 3 表に示した。いづれの実施例においても、所望の分子量を有し、靱性と強度とに優れた組成物が得られている。

以下余白

第 1 表

実施例	出発原料	分子量調節剤		組成 (重量%)		M I (g/10分)	アイゾット 衝撃値 (Kg・cm/cm)	疲労強度 (Kg/cm)	引張強度 (Kg/cm)	引張伸度 (%)
		低分子化合物	非晶性熱可塑性ポリマー	ポリアセ タール	ポリアセター ルエラストマー					
4	ホルムアルデヒド	酢酸	ポリエチレングリコール	15	85	0.9	30.8	292	595	310
5	ホルムアルデヒド、 エチレングリコール ホルマール	水	ポリテトラメチレン グリコール	5	95	3.2	78.9	256	553	590
6	ホルムアルデヒド	水、メタノール	ポリプロピレングリコール	10	90	4.2	64	273	575	483
7	ホルムアルデヒド、 1,4-ブタンジオール ホルマール	エチレングリコール	ポリエチレングリコール -ポリプロピレングリコール ブロッタコポリマー	30	70	10.7	38.9	282	605	393
8	ホルムアルデヒド、 エチレンオキシド	メチラール	ポリプロピレングリコール -ポリテトラメチレン グリコールブロッタコポリマー	45	55	6.2	30.1	278	611	375
9	ホルムアルデヒド	水、エタノール	ポリブチレンイソフ タレート	60	40	1.2	26.7	290	635	317
10	"	グリセリン	ポリエチレン・ブチレン イソフタレート	2.5	97.5	9.1	16.4	244	445	243
11	トリオキサン	メチラール	ポリブチレンアジベート	75	25	14.5	16.1	270	625	185
12	"	水、メチラート	ポリブチレンアジベート -ポリテトラメチレン グリコールブロッタコポリマー	10	90	7.2	47.4	275	569	495

第 1 表 (続き)

実施例	出 発 原 料	分 子 量 調 節 剤		組 成 (重量%)		M I (g/10分)	アイソット 衝 撃 値 (kg-cm/cm)	疲労強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	引張伸度 (%)
		低分子化合物	非晶性熱可塑性ポリマー	ポリアセ タール	ポリアセタ ールエラストマー					
13	トリオキサン、 エチレンオキシド	水、メタラール、 酢酸メチル	ポリエチレン・ブチレンセバ ケートーポリテトラメチレン グリコールブツクコポリマー	50	50	27.1	27.8	286	612	377
14	"	メタノール	ポリ2・5-ジメチルヘキサ メチレンイソフタラミド	1.8	98.2	4.6	16.1	238	465	243
15	トリオキサン、 ジエチレングリコ ールホルマール	水、メタラール	ポリ2・5-ジメチルヘキサ メチレンヘキサヒドロフタ ラミド	7	93	2.1	38.9	268	551	418
16	トリオキサン、 1・5-ペンタンジオ ールホルマール	水、アセタール	ポリ2・5-ジメチルヘキ サメチレンジフエナミド	24	76	9.2	37.7	281	583	389
17	トリオキサン、 1・6-ヘキサンジオ ールホルマール	水、酢酸メチル	ポリ2・2・4-トリメチル ヘキサメチレンイソフタ ラミド	60	40	14.7	27.4	269	642	333
18	ポリオキシメチレン、 1・4-ブタンジオー ールホルマール	水	ポリ2・2・4-トリメチル ヘキサメチレンナフタレ ンジカルバミド	22	78	26.9	46.8	275	550	411
19	ポリオキシメチレン、 エチレンオキシド	メタラール、 酢酸メチル	ポリ3-アミノメチル- 3・5・5-トリメチルシク ロヘキシルイソフタラミド	77	23	8.8	16.3	214	612	172
20	ポリオキシメチレン、 1・5-ペンタンジオー ールホルマール	メタラール、ジ オキシメチレンジメ トキシド	ポリ2・5-ジメチルヘキサ メチレンイソフタラミド- ポリテトラメチレングリコ ールブツクコポリマー	14	86	14.3	50.6	257	608	486

第 1 表 (続き)

実施例	出 発 原 料	分 子 量 調 節 剤		組 成 (重量%)		M I (g/10分)	アイソット 衝 撃 値 (kg-cm/cm)	疲労強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	引張伸度 (%)
		低分子化合物	非晶性熱可塑性ポリマー	ポリアセ タール	ポリアセタ ールエラストマー					
21	ホルムアルデヒド	ステアリアルアルコ ール	ポリヘキサメチレングリ コールジアセテート	45	55	16.3	41.2	273	645	427
22	ホルムアルデヒド、 エチレンオキシド	水、ペンタエリ スリトール	ポリステレングリコール	6	94	4.1	49.1	268	573	460
23	ポリオキシメチレン	ジメチルホルム アミド	ポリエチレンイソフタレート	25	75	7.7	44.4	243	611	396
24	"	ジプロピキシメタン	ポリエチレンアジベート	70	30	18.1	26.9	211	645	320
25	トリオキサン、エチレ ングリコールホルマール	水、メタノール、 メタラール	ポリエチレンアジベート ーポリテトラメチレングリ コールブツクコポリマー	2	98	9.1	17.2	266	590	532
26	ホルムアルデヒド	プロピオン酸	ポリジメチルシロキサン両 末端ヒドロキシエチル	30	70	6.7	33.2	257	581	372
27	"	無水カプロン酸	ポリジメチルシロキサン両 末端ヒドロキシプロピル	5	95	8.4	40.7	255	551	404
28	ホルムアルデヒド、 エチレンオキシド	アジピン酸	ポリジメチルシロキサン 両末端ヒドロキシオクテ ル	20	80	2.9	33.6	272	566	388
29	ホルムアルデヒド、1・4 -ブタンジオールホル マール	メタラール、 酢酸メチル	ポリジメチルシロキサン 両末端カルボキシプロ ピル	68	32	14.3	27.9	218	602	323
30	トリオキサン	エタノール、 無水酢酸	ポリジメチルシロキサン両 末端カルボキシステアリ ル	50	50	17.8	32.2	247	579	341



第 1 表 ( 続 き )

実施例	出 発 原 料	分 子 量 調 節 剤		組 成 ( 重 量 %)		M I (g/10分)	アイゾット 衝 撃 値 (Kg-cm/cm)	疲労強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )	引張強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )	引張伸度 (%)
		低分子化合物	非晶性熱可塑性ポリマー	ポリアセ タール	ポリアセター /エラストマー					
31	トリオキサン	ベンジルアルコール	ポリジエニル/ロキサン 両末端ヒドロキシプロピル	1.5	98.5	7.2	15.8	260	409	223
32	トリオキサン、 エチレンオキシド	安息香酸エチル	ポリジエニル/ロキサン 両末端ヒドロキシエチル	72	28	24.1	17.1	218	620	205
33	"	ラウリルアルコール	ポリジエニル/ロキサン 両末端カルボキシプロピル	78	22	15.3	16.4	189	632	178
34	トリオキサン、ジエチ ルングリコールホルマ ール	イソフタル酸	ポリジメチルシロキサン-ポ リジエニル/ロキサンブロッ クコポリマー両末端ヒド ロキシプロピル	9	91	4.6	49.2	269	564	408
35	トリオキサン、1・6- ヘキサンジオールホル マール	ジエチレング リコール	ポリジメチルシロキサン- ポリエチレングリコールブ ロックコポリマー	7.2	92.8	3.2	51.4	273	580	457
36	トリオキサン、1・5- ペンタンジオールホル マール	水、プロパノール、 ジプロポキシメタ ン	ポリジメチルシロキサン- ポリテトラメチレングリコ ールブロックコポリマー	9.4	90.6	5.7	50.3	251	583	539
37	ポリオキシメチレン	水、プロピオン アミド	ポリジエニル/ロキサン- ポリテトラメチレングリコ ールブロックコポリマー	59	41	9.9	32.4	230	630	404
38	"	水、メチラール	ポリ2・5-ジメチルヘキサ メチレンヘキヒドロインフタ ラミド-ポリテトラメチレン グリコールブロックコポリマ ー	63	37	11.8	28.1	212	641	419

第 1 表 ( 続 き )

実施例	出 発 原 料	分 子 量 調 節 剤		組 成 ( 重 量 %)		M I (g/10分)	アイゾット 衝 撃 値 (Kg-cm/cm)	疲労強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )	引張強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )	引張伸度 (%)
		低分子化合物	非晶性熱可塑性ポリマー	ポリアセ タール	ポリアセター /エラストマー					
39	ポリオキシメチレン、 エチレンオキシド	無水安息香酸	ポリ2・2・4-トリメチル ヘキサメチレンヘキサヒ ドロフタラミド	5.5	94.5	1.0	47.4	255	595	474
40	ポリオキシメチレン、 1・4-ブタンジオ ールホルマール	メタノール エタノール	ポリブチレングリコール	64	36	13.9	31.9	228	645	370

## 比較例 1 ~ 3

第2表に示すホルムアルデヒドと分子量調節剤として重合体を単独で用いて重合を行なつた。得られたポリマーは第2表に示す物性値を有しており、いずれの比較例においてもある程度の靱性を有するが、強度、剛性は不良である。

## 比較例 4

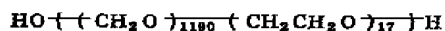
ホルムアルデヒドとメタノールを分子量調節剤に用いて重合を行なつた。得られたポリマーは以下の構造を有する。



このポリマーの物性値も第2表に合せて示した。このポリマーは、強度、剛性は優れるが靱性は不良である。

## 比較例 5

実施例2の(4)の製法において分子量調節剤として水を単独に用いた他は、全て実施例2の(4)と同様に操作し以下に示す構造のポリマーを得た。



このポリマーの物性値も第2表に示した。この

ポリマーも強度、剛性は優れるが靱性は不良である。

## 比較例 6 ~ 8

実施例14で用いた分子量調節剤に代えて第2表に示す重合体を分子量調節剤に用いて重合を行なつた。得られたポリマーの物性値を合せて第2表に示した。いずれの比較例においてもある程度の靱性を有するポリマーは得られるが、ポリマーの強度、剛性は不良である。

## 比較例 9 ~ 13

実施例1で用いた分子量調節剤のメタノールとPEG-PTGとの比率を変えて重合を行なつた。得られたポリマーの物性値を第3表に示した。ポリアセタールの比率が低過ぎるポリマーは、ある程度の靱性を有するが、ポリマーの強度、剛性は不良である。また、ポリアセタールの比率が高過ぎるポリマーは、強度、剛性は優れるが靱性は不良である。

以下余白

第 2 表

比較例	出 発 原 料	分 子 量 調 節 剤	M I (g/10分)	アイゾット 衝撃値 (Kg·cm/cm)	疲労強度 (Kg/cm)	引張強度 (Kg/cm)	引張伸度 (%)
1	ホルムアルデヒド	ポリテトラメチレングリコール	14.8	7.9	125	242	46
2	"	酢酸ビニル共重合体	9.2	6.9	108	267	38
3	"	メチルメタアクリレート/ビニルオキシメチルアミン共重合体	19.5	7.3	132	219	34
4	"	メタノール	16.2	5.2	72	728	27
5	ホルムアルデヒド、 エチレンオキシド	水	17.1	5.1	78	652	21
6	トリオキサン、 エチレンオキシド	エチレンオキシド/テトラヒドロフラン共重合体	7.3	6.8	149	239	39
7	"	ポリエチレングリコール	24.2	5.9	106	334	30
8	"	ポリビニルアセテート	10.1	6.4	130	251	36

第 3 表

	出 発 原 料	組 成 (重量%)		M I (g/10分)	アイゾット 衝撃値 (kg・cm/cm)	疲労強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	引張伸度 (%)
		ポリアセタール	ポリアセタール エラストマー					
実施例-41	ホルムアルデヒド	1.6	98.4	7.1	16.8	208	402	225
-42	"	2.5	97.5	7.1	17.3	222	445	257
-43	"	3.0	97.0	7.3	38.7	254	552	298
-44	"	9.8	90.2	7.7	65.2	269	605	485
-45	"	30	70	8.0	60.9	290	643	408
-46	"	50	50	7.9	47.7	287	645	388
-47	"	75	25	8.5	17.1	218	650	195
比較例-9	"	0.5	99.5	6.9	8.3	120	244	48
-10	"	1.0	99.0	7.0	8.5	129	249	72
-11	"	1.3	98.7	7.0	8.7	148	268	83
-12	"	83	17	8.3	8.9	152	668	77
-13	"	90	10	8.9	8.6	108	680	49